

論文審査の結果の要旨

氏名 岡田 賢

本論文は六章から構成されており、電子顕微鏡を用いた高分解能観察により明らかにした有機単分子、および有機分子集合体のダイナミクスについて論じている。

第一章では、化学における電子顕微鏡を用いた研究の位置づけを実験科学や理論化学的手法と比較し、分子の結晶化、動き、反応を具体例にとり概説している。また、電子顕微鏡を用いた化学における諸問題について述べ、本研究の目的を明らかにしている。

第二章では、透過電子顕微鏡において観察される有機物単分子の結合回転について、その由来を述べている。これまでに電子顕微鏡動画の隣り合ったフレーム間において有機分子由来のコントラストが異なる、「分子の動き」という現象が観察されていたものの、なぜ分子が秒のオーダーで見られるほど遅く動いて見えるかについては理解されていなかった。本章では、透過電子顕微鏡の撮像原理および分子の結合回転ダイナミクスに立ち返ることで、各フレームで得られる顕微鏡像が量子力学に従う分子のスナップショットを積算したものであると理論的に予測している。また、Y字型分子におけるC-C結合回転の電子顕微鏡観察から、電子線照射量および分子の回転質量と分子の動きとの間に相関があることを明らかにし、理論を裏付ける結果を示している。これらの結果から、透過電子顕微鏡で観察される有機単分子の動きは、量子力学に従う分子の情報を積算したものであるという結論を得ている。

第三章では、透過電子顕微鏡観察下におけるフラーレンの反応機構と速度論について述べている。カーボンナノチューブの中に閉じ込めた個々のフラーレン分子が二量化し引き続いて異性化する現象が透過電子顕微鏡で観察されたという既報の実験結果に対し、電子線照射により生じたフラーレンのカチオンラジカルが直ちに反応するという機構と、カチオンラジカルが中和された状態から熱的に反応が進行する機構の推定が行われている。速度論について前者は専ら電子線のエネルギーに依存し、後者は系の温度に依存することが示唆され、観察結果を速度論的に解析することでこれが示されている。また、二量化・異性化ともに一次の速度式で記述できること、単分子反応の理論の一つであるRRKM理論により反応速度定数の温度依存性を説明でき、二量化・異性化ともに前記二種類の反応機構が共存しているこ

とが示された。このように、個々の分子を観察ことで反応機構と活性化エネルギーという物理化学的パラメータを導き出したことは、電子顕微鏡像の時間変化を単なる現象論から化学へと昇華させたという点で、非常に意義深い基礎研究結果である。

第四章では、結晶核形成の制御に基づいた有機薄膜太陽電池に供するドナー分子であるテトラベンゾポルフィリン (BP) およびポリ (3-ヘキシルチオフェン) の膜構造制御について述べている。本章ではドナー分子とその下層にある分子との相互作用に着目し、ドナー分子結晶膜の表面微細構造を低入射電圧走査電子顕微鏡により解析することによる検討を行っている。また、導電性高分子 PEDOT : PSS は酸塩基相互作用をすることにより BP の平坦膜をその上に形成するが、この上に酸化グラフェンの薄膜を塗布することで膜構造制御を達成している。

第五章では、結晶成長の制御に基づいた BP の結晶サイズ決定要因について述べている。平坦な BP 薄膜の上に、BP 前駆体とマトリクスの混合液を塗布し熱処理することでマトリクスの粘度に応じた大きさの結晶が得られることが知られていたが、詳細な機構は不明であった。本章では、各種分光測定および走査電子顕微鏡像解析により結晶成長に関する時間スケールを決定し、これを拡散方程式に基づいたシミュレーションにより合理的に説明できることを示した。

第六章は本研究の総括である。電子顕微鏡による観察結果の物理化学的解析に基づき、有機分子の動き、反応、結晶核形成および結晶成長の機構解明を達成したことについてまとめている。

なお、本論文第二～五章は中村栄一博士・原野幸治博士、第二章は山内薫博士・Tamás Szidarovszky 博士、第三章は山内薫博士、第四章は古川俊輔博士・田中秀幸博士、第五章は追木基治氏・田中秀幸博士・渡辺宏博士・佐藤佳晴博士との共同研究であるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

本研究は、従来定性的な現象論観察の枠組みを超えなかった単分子電子顕微鏡観察について、有機分子ダイナミクスを化学的かつ定量的に評価する手法を開発し、反応や自己集合過程の追跡が可能な研究手段として確立することに成功したものであり、分子化学を単分子および分子集合体のレベルで研究する上で適用可能な多くの基礎的知見を与えた。したがって、本論文は博士 (理学) を授与できる学位論文として価値のあるものと認める。